

03-203694

SEP. 5, 1991
OPTICAL RECORDING MEDIUM

L3: 28 OF 110

INVENTOR: MASAHIRO SHINKAI, ET AL. (2)
ASSIGNEE: TDK CORP., ET AL. (30)
APP. NO. 01-3-2989
DATE FILED: DEC. 29, 1989
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN
ABS GRP NO: M1166
ABS VOL NO: VOL. 15, NO. 475
ABS PUB DATE: DEC. 3, 1991
INT-CL. B41K 5*20; G11B 7*24

03-203694

SEP. 5, 1991
OPTICAL RECORDING MEDIUM

L3: 28 OF 110

ABSTRACT:

PURPOSE: TO ENHANCE LIGHT RESISTANCE, BY USING A LIGHT-ABSORBING COLORING MATTER WHICH HAS A LONG ABSORPTION WAVELENGTH AND CONTAINS AN ADDITIVE SUCH AS AN AZO COLORING MATTER OR THE LIKE HAVING AN ABSORPTION WAVELENGTH SHORTER THAN THAT OF THE LIGHT-ABSORBING COLORING MATTER.

CONSTITUTION: AN OPTICAL RECORDING MEDIUM COMPRISES A BASE 2, A RECORDING LAYER 3 THEREON COMPRISING A COLORING MATTER, AND A REFLECTIVE LAYER 4 PROVIDED IN CLOSE CONTACT WITH THE RECORDING LAYER 3. PREFERABLY, THE MEDIUM FURTHER COMPRISES A PROTECTIVE LAYER 5. THE RECORDING LAYER COMPRISES A LIGHT ABSORBING COLORING MATTER, WHICH HAS AN ABSORPTION MAXIMUM AT 600-900 NM, AND IS PREFERABLY ONE OR MORE OF SUCH COLORING MATTERS AS CYANINE, PHTHALOCYANINE, NAPHTHALOCYANINE, ANTHRAQUINONE, AZO,

03-203694

SEP. 5, 1991
OPTICAL RECORDING MEDIUM

L3: 28 OF 110

TRIPHENYLMETHANE, PYRYLIUM OR PYRYLIUM SALT, AND METAL COMPLEX COLORING MATTERS. THE LIGHT-ABSORBING COLORING MATTER OR A COMBINATION OF THE LIGHT-ABSORBING COLORING MATTER AND A QUENCHER IS MIXED WITH A COLORING MATTER HAVING AN ABSORPTION MAXIMUM AT 350-600 NM. FOR USE AS THE PHOTBLEACHING COLORING MATTER, PARTICULARLY PREFERRED ARE AZO COLORING MATTERS, E.G. MONO-, BIS- OR TRIS-AZO COLORING MATTERS.

⑨ Int.Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 平成3年(1991)9月5日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

A

7215-5D
8910-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全11頁)

⑧ 発明の名称 光記録媒体

⑦ 特 願 平1-342989

⑥ 出 願 平1(1989)12月29日

② 発 明 者 新 海 正 博 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
② 発 明 者 井 上 鉄 司 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
② 発 明 者 南 波 恵 良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
① 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
④ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称
光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に、600～900nmに吸収極大を有する光吸収色素と、350～600nmに吸収極大を有するアゾ色素とを含有する記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

(2) 前記記録層が、さらにクエンチャーを含有する請求項1に記載の光記録媒体。

(3) 基板上に、600～900nmに吸収極大を有する光吸収色素と、350～600nmに吸収極大を有する色素とを含有し、700～900nmの記録光および再生光波長における消光係数kが0.05～0.2である記録層を有し、この記録層上に反射層を積層したことを特徴とする光記録媒体。

(4) 前記記録層が、さらにクエンチャーを含有する請求項3に記載の光記録媒体。

有する請求項3に記載の光記録媒体。

(5) 基板上に、600～900nmに吸収極大を有する光吸収色素と、350～600nmに吸収極大を有する色素とを含有し、700～900nmの再生光の反射率が15%以上である記録層を有し、この記録層を空隙を介して内封したことを特徴とする光記録媒体。

(6) 前記記録層が、さらにクエンチャーを含有する請求項5に記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、光記録媒体に関する。

<従来の技術>

色素を記録層とするライト・ワンス型の光記録ディスクが種々開発されている。

ただし、色素は一重項励起等によって光退色するので、耐光性向上のため、クエンチャーを

添加する旨が、本発明者らにより種々調査されている（特開昭59-55794号、同59-55795号、同60-159087号、同60-162691号、同60-203488号、同60-163243号等）。

<発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、耐光性のすぐれた新規な光記録媒体を提供することにある。

このような目的は、下記(1)～(6)の本発明によって達成される。

(1) 基板上に、600～900nmに吸収極大を有する光吸収色素と、350～600nmに吸収極大を有するアゾ色素とを含有する記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

(2) 前記記録層が、さらにクエンチャーを含有する上記(1)に記載の光記録媒体。

(3) 基板上に、600～900nmに吸収極大を有する光吸収色素と、350～600nmに吸収極大を有する色素とを含有し、700～

900nmの記録光および再生光成長における消光係数 k が0.05～0.2である記録層を有し、この記録層上に反射層を積層したことを特徴とする光記録媒体。

(4) 前記記録層が、さらにクエンチャーを含有する上記(3)に記載の光記録媒体。

(5) 基板上に、600～900nmに吸収極大を有する光吸収色素と、350～600nmに吸収極大を有する色素とを含有し、700～900nmの再生光の反射率が15%以上である記録層を有し、この記録層を空隙を介して内封したことを特徴とする光記録媒体。

(6) 前記記録層が、さらにクエンチャーを含有する上記(5)に記載の光記録媒体。

<作用>

本発明では、長波長に吸収をもつ光吸収色素に、それより短波長のアゾ色素等を耐光性向上のために添加する。

一般に、一部のアゾ色素は、例えばアントラ

キノン系色素と混合して用いると、触媒性退色ないし異常退色と呼ばれる現象が生じ、アゾ色素の光退色が著しく加速されることが知られている（「触媒性退色の化学」シーエムシー刊昭和55年第74ページ～第76ページ）。

本発明では、この触媒性退色を積極的に利用し、光吸収色素より優先的にアゾ色素を酸化させ、これにより光吸収色素の寿命を延ばそうとしたものである。

そして、この結果、予想外の耐光性向上が図られるに至ったものである。

触媒性退色は、従来現象的には種々調査されており、これを一重項酸素クエンチャーによって抑制することは行われていた（前掲書参照）ものであるが、この現象を積極的に利用して色素および媒体の寿命向上を図ろうとする着想はこれまでになかったところのものである。

<具体的構成>

以下、本発明の具体的構成について詳細に説

明する。

本発明の光記録媒体1は、いわゆる密着型であっても、いわゆるエアークラッド型であってもよい。

密着型の光記録媒体1は、第1図に示されるように、基体2上に、色素を含有する記録層3を有し、記録層3に密着して、反射層4を形成し、さらに好ましくは保護層5を形成したものである。

また、エアークラッド型の光記録媒体は、基体上に、色素を含む記録層を有し、これを空隙を介して内封したものである。

記録層は、光吸収色素を含有する。

用いる光吸収色素としては、吸収極大が600～900nm、より好ましくは700～900nmであれば、他に特に制限はないが、シアニン系、フクロシアニン系、ナフクロシアニン系、アントラキノン系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、金属錯体色素系等の1種ないし2種以上

が好ましい。

シアニン色素としては、インドレニン環を有するシアニン色素であることが好ましい。

また、光吸収色素にクエンチャーを混合してもよい。さらに、色素カチオンとクエンチャーアニオンとのイオン結合体を光吸収色素として用いてもよい。

クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオローリゲトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカナコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。

また、アミン系クエンチャーも好適である。

結合体を構成する色素としては、インドレニン環を有するシアニン色素が、またクエンチャーとしてはビスフェニルジチオール金属錯体等の金属錯体色素が好ましい。

好ましい色素、クエンチャー、結合体の詳細

16891号、同61-8384号、同61-14988号、同61-163243号、同61-210539号、特開昭60-54013号、特開昭62-30088号、同62-32132号、同62-31792号、前記「機能性色素の化学」等に記載されている。

なお、クエンチャーは、光吸収色素と別個に添加しても、結合体の形で添加してもよいが、光吸収色素の総計の1モルに対し1モル以下、特に0.05~0.5モル程度添加することが好ましい。

これにより耐光性はより一層改善される。

本発明では、これら光吸収色素、あるいは光吸収色素とクエンチャーに対し、350~600nm、特に350~550nmに吸収極大をもつ色素を混合する。

用いる色素としては、上記の吸収極大波長をもつものであればよいが、特に700~900nmの使用波長において実質的に吸収がなく、使用波長での複素屈折率の実部(屈折率 n)およ

については特開昭59-24692号、同59-55794号、同59-55795号、同59-81194号、同59-83695号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-47069号、同60-20991号、同60-71294号、同60-54892号、同60-71295号、同60-71296号、同60-73891号、同60-73892号、同60-73893号、同60-83892号、同60-85449号、同60-92893号、同60-159087号、同60-162691号、同60-203488号、同60-201988号、同60-234886号、同60-234892号、同61-16894号、同61-11292号、同61-11294号、同61-

び虚部(消衰係数 k)が、それぞれ、2.8以下および0.05以下のものが好ましい。

そして、このような光学特性をもつことにより、光吸収色素の触媒作用により、選択的に光退色することができる。

このような光退色性色素としては、特にキノ、ビス、トリシアゾ等のアゾ色素が好ましい。

アゾ色素としては、特に下記のものが好適である。

- A1 アシッド イエロー (Acid Yellow) 25
(C.I. 18835 λ_{max} 392 nm)
- A2 アシッド イエロー 29
(C.I. 18900 λ_{max} 407 nm)
- A3 アシッド イエロー 34
(C.I. 18890 λ_{max} 408 nm)
- A4 アシッド イエロー 36
(C.I. 13055 λ_{max} 414 nm)
- A5 アシッド イエロー 40
(C.I. 18950 λ_{max} 417 nm)

- A6 アシッド イエロー 4 2
(C.I. 22910 λ max 410 nm)
- A7 パラティン ファースト イエロー
(Palatine Fast Yellow) B L N
(C.I. 19010 λ max 440 nm)
- A8 アシッド イエロー 6 5
(C.I. 14170 λ max 414 nm)
- A9 アシッド イエロー 9 9
(C.I. 13900 λ max 445 nm)
- A10 フラバジン (Flavazin) L (アシッドイエロー 1 1)
(C.I. 18820 λ max 407 nm)
- A11 アシッド アリザリン バイオレット
(Acid Alizarin Violet) N
(C.I. 15670 λ max 501 nm)
- A12 アシッド オレンジ (Acid Orange) B
(C.I. 15575 λ max 490 nm)
- A13 アシッド オレンジ S 1
(C.I. 26550 λ max 446 nm)
- A14 メタル オレンジ (アシッド オレンジ 5 2)
(C.I. 13025 λ max 505 nm)
- A15 アシッド オレンジ 6 2
(C.I. 22870 λ max 424 nm)
- A16 アシッド オレンジ 7 4
(C.I. 18745 λ max 455 nm)
- A17 アシッド レッド 1 8 3
(C.I. 18800 λ max 494 nm)
- A18 ファースト ガーネット (Fast Garnet) G B C base
(C.I. 11160 λ max 360 nm)
- A19 ファースト ブラウン (Fast Brown) B
(Solvent Red 3)
(C.I. 12010 λ max 408 nm)
- A20 ファースト ブラウン R R (Solvent Brown 1)
(C.I. 11785 λ max 451 nm)
- A21 ダイレクト レッド (Direct Red) L
(C.I. 23500 λ max 500 nm)
- A22 ビスマルク ブラウン (Bismark Brown) R
(C.I. 21010 λ max 468 nm)
- A23 ビスマルク ブラウン Y
(C.I. 21000 λ max 457 nm)
- A24 ブリリアント イエロー (Brilliant Yellow)
(C.I. 24890 λ max 397 nm)
- A25 クリソイジン (Chrysoidin, Basic Orange 2)
(C.I. 11270 λ max 449 nm)
- A26 コンガ レッド (Congo Red)
(λ max 497 nm)
- A27 スーダン (Sudan) I (λ max 476 nm)
- A28 スーダン II (λ max 493 nm)
- A29 スーダン オレンジ G
(λ max 388 nm)
- A30 アシッド イエロー 2 3
(C.I. 19140 λ max 425 nm)
- A31 6-ブトキシ-2, 6-ジアミノ-3, 3'-アゾジピリジン
(λ max 433 nm)
- A32 ファースト コリンス (Fast Corinth) V salt (azoic Diazo No. 39)
(C.I. 37220 λ max 356 nm)
- A33 ファースト ブラック (Fast Black) K salt (azoic Diazo No. 38)
(C.I. 37190 λ max 457 nm)
- A34 ファースト ダーク ブルー (Fast Dark Blue) R salt (azoic Diazo No. 51)
(C.I. 37195 λ max 425 nm)
- この他、下記のようなアゾイック色素ないしジアゾ化合物等も好適である。
- A35 ファースト ブルー (Fast Blue) B salt (azoic Diazo No. 48)
(C.I. 37235 λ max 371 nm)
- A36 ファースト ブルー B B salt (azoic Diazo No. 20)
(C.I. 37175 λ max 395 nm)

A37 ファースト ブルー R R salt (azolic
Diaz. No. 24)

(C.I. 37155 1-ess 393 ns)

これら増成長の吸収特性をもつ光通色性色素は、光吸収色素1セルあたり、0.01~0.4セル、特に0.02~0.2セル程度混合すればよい。

記録層は、以上の光吸収色素と、光通色性色素とから構成されるが、その他、樹脂等が含まれていてもよい。

記録層の設置方法に特に制限はないが、本発明では、色素選択や、基板設計や、製造上の自由度や容易さがより拡大する点で、塗布によって設置することが好ましい。

記録層の塗設には、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系、アルコール系等の各種溶媒を用いることができ、溶媒選択の自由度も大きい。塗布には、スピンコート等を用いればよい。

第1図に示されるように、逆置型の基板とす

る場合、記録層3の記録光および再生光増成における増成係数(複素屈折率の実部) k は、0.05~0.2であることが好ましい。

k が0.05未満となると記録層の吸収率が低下し、通常の記録パワーで記録を行うことが困難である。

また、 k が0.2をこえると、反射率が60%を下回ってしまい、CD規格による再生を行うことが困難である。

この場合、 k が0.05~0.15であるとき、きわめて好ましい結果をうる。

また、屈折率(複素屈折率の虚部) n は、2.1~4.0、より好ましくは、2.2~3.3であることが好ましい。

$n < 2.1$ では反射率が低下し、CD規格による再生が困難となる傾向にある。また、 $n > 4.0$ とするためには、原料色素の入手が難しくなる。

本発明では、増成長に吸収をもつ光通色性色素は、600~900nm、特に700~900

nmの n および k が小さいので、上記のような光吸収色素、光吸収色素-クエンチャー混合物、色素-クエンチャー結合体から上記範囲の n および k を有するものを選択するか、あるいは新たに分子設計を行ない合成するればよい。

なお、光吸収色素の記録光および再生光に対する k は、その骨格や置換基により0~2程度まで種々変化しているため、例えば k が0.05~0.2の色素を選定するに際しては、その骨格や置換基に制限がある。このため、塗布溶媒に制限を主じたり、基板材質によっては塗工できないこともある。あるいは気相成膜できないこともある。また、新たに分子設計を行なう場合、設計および合成に大きな労力を必要とする。

一方、本発明者らの実験によれば、2種以上の色素を含む混合色素層の k は、用いる各色素単独から構成される色素層の k に応じ、その混合比にはほぼ対応する値になることが判明した。従って、本発明では、記録層は2種以上

の色素を相溶して形成してもよい。

この際、ほとんどの色素の混合系で混合比にほぼ比例した k がえられるものである。すなわち、1種の色素の混合分率および k をそれぞれ C_1 および k_1 としたとき、 k は、ほぼ $\sum C_1 k_1$ となる。従って、 k の異なる色素同士を混合比を制御して混合することにより、 $k = 0.05 \sim 0.15$ の色素層を得ることができる。このため、きわめて広い範囲の色素群の中から用いる色素を選択することができる。

このことは、波長依存性の改善にも適用できる。半導体レーザーの波長は通常 ± 10 nm の範囲にあり、市販のCDプレーヤにおいては、770から790nmの範囲で反射率を70%以上に確保する必要がある。一般に色素の k 値は大きな波長依存性をもつものが多く、780nmでは適切な値であっても、770あるいは790nmでは大きくはずれてしまう場合が多い。このような場合には、第二の色素を混合

することによって、 $780 \pm 10 \text{ nm}$ の範囲で常に適切な n および k 値が得られるように設定することができる。

この結果、塗布形態等の制約など成膜法に制限はなくなり、また、合成が容易で安価な色素の使用や、特性の良好な色素の使用や、難溶性の色素の使用をも可能とすることができる。

記録層を光吸収色素の複合層とする場合、用いる光吸収色素は、 $n = 1.9 \sim 6.5$ 、 $k = 0 \sim 2$ の範囲内のものから選択すればよい。

なお、 n および k の測定に際しては、所定の透明基板の上に記録層を例えば $400 \sim 800$ 人程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定サンプルを制作する。次いで、基板を通しての、あるいは記録層側からの反射率を測定する。反射率は記録再生光波長を用いて幾何反射 (5° 程度) にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三 P 168 ~ 178 に準じ、 n 、 k を算出すればよ

く透明 (好ましくは透過率 80% 以上) な樹脂あるいはガラスから形成される。これにより、基板裏面側からの記録および再生が可能となる。

基体は、通常のサイズのディスク状であって、CD として用いる場合、厚さは 1.2 mm 程度、直径は 80 ないし 120 mm 程度とする。

この場合、基体材質としては、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX 等の熱可塑性樹脂が好適である。

基体の記録層形成面には、トラッキング用の溝が形成されることが好ましい。

またトラッキング部にはアドレス信号用の凹凸を設けることもできる。

なお、基体上に図示しない樹脂層を例えば 2P 法により設層して、樹脂層にトラッキング用の溝やアドレス信号用の凹凸を設けてもよい。

樹脂層を形成する樹脂材質に特に制限はな

い。

このような記録層の厚さは、 $1000 \sim 1500 \text{ Å}$ とすることが好ましい。この範囲外では反射率が低下して、CD 規格の再生を行うことが難しくなる。

このような記録層 3 には、第 1 図に示されるように、直接密着して反射層 4 が設けられる。

反射層としては、Au、Ag、Cu、Pt 等の高反射率金属を用いればよく、特に Au を用いることが好ましい。

反射層の膜厚は 500 Å 以上とし、電着、スパッタ等により設層すればよい。これにより、媒体の未記録部の基体をとおしての反射率は、60% 以上、特に 70% 以上がえられる。

記録層を設層する基体ないし基板 2 は、記録光および再生光 ($600 \sim 900 \text{ nm}$ 、特に $700 \sim 900 \text{ nm}$ 程度のレーザー光、特に半導体レーザー光、特に 780 nm) に対し、実質的

く、いわゆる 2P 法に用いられる公知の樹脂から適宜に選択すればよいが、通常、放射線硬化型化合物が用いられる。

さらに、反射層 4 上には、保護膜 5 が設けられることが好ましい。

保護膜は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、一般に $10 \sim 100 \text{ nm}$ 程度の厚さに設層すればよい。保護膜 5 は、層状であってもシート状であってもよい。

このような構成の密着型の光記録媒体 1 に記録ないし追記を行うには、例えば 780 nm の記録光を、基体 2 をとおしてパルス状に照射する。

これにより、記録層 3 が光を吸収して発熱し、同時に基体 2 も加熱される。この結果、基体 2 と記録層 3 との界面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生じ、記録層 3 と基体 2 との界面に歪力が加わり、ノーズ 23 の歪変や倒変を形成させる。

この場合記録層 3 の融解物や分解物は、正第

空間内で行き場がないため、その一部は、基体のランド部21にかけて盛り上がり、残りは、グループ23の底部に残る。このようにして、記録材質の分解物を含有する分解物層61が、通常グループ23の底部および境界を覆うような形状に残存する。

分解物層61の材質は、通常実質的に基体材質を含まない材質であり、記録層材質の分解物あるいは記録層材質の分解物と、記録層材質との混合物によって構成される。

分解物層61は、記録層3の厚さの通常30～90%程度の厚さである。

そして、通常、分解物層61上には、反射層4との界面に空隙63が形成され、分解物層61と、空隙63とがビット部6に形成される。

空隙63は、記録層3の厚さの通常10～70%程度の厚さである。

また、このような記録過程において、基体2は変形しない場合もあるが、通常、基体2の

ビット部6は、加熱時の圧力によって凹けにへこむことになる。基体のへこみ量は、ビット部の寸法が大きい程大きく、通常0～300μm程度の値である。

また、空隙63上には、反射層4に近接して数少膜層にて記録層材質ないしその分解物等が残存することもある。

なお、記録光のパワーは5～9mW程度、基板回転速度は1.2～1.4m/s程度とする。

このようにしてビット部6を形成したのち、例えば780nmの再生光を、基体をとおして照射すると、ビット部6により光の位相差を主じ、反射率が60%以上低下する。

一方、未記録部では、60%以上、特に70%以上の高反射率を示しているため、この規格による再生が可能となる。

なお、以上は、片面記録媒体の場合について述べたが、一方の基板に記録層および反射層を形成し、これを保護膜等を介して一体化すべ

ば、両面記録媒体とすることもできる。

次に、エアータンドライツ型の光記録媒体について説明するならば、このものは、上記の基体上に、記録層を形成し、このものを空隙を介して保護板と一体化するか、一方の基体上に記録層を形成し、これらを空隙を介して一体化し、記録層を内封したものである。

この場合には、記録層の600～900nm、特に700～900nmの再生光に対する反射率は15%以上、特に20～40%であることが好ましい。

そして、記録光および再生光波長における n は2～4、 k は0.2～2であることが好ましい。

また、膜厚は500～1000Åであることが好ましい。

そして、基体をとおして記録光を照射することにより、光吸収色素等が融解除去等されてビット形成される。

記録、再生条件は、公知のものを用いればよ

い。

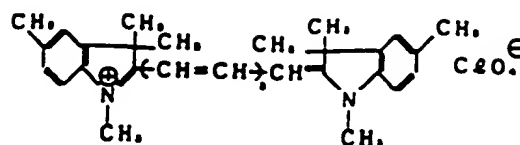
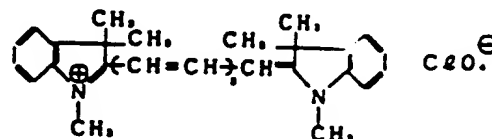
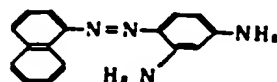
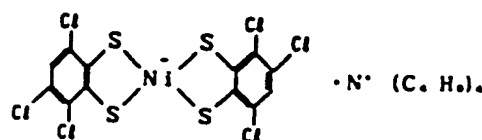
<実施例>

実施例1

通常グループを有する120mmφ、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂基板上、下記表1の記録層No. 1、2、3を設層した。この記録層上に、真鍮によりAuを1000Å厚に設層して反射層とし、さらに、オリゴエステルアクリレートを含有する紫外線硬化型樹脂を塗布した後紫外線硬化して50μm厚の保護膜とし、光記録ディスクサンプルを考た。

表 1

| | 記 録 層 | | |
|---------------|-------|-------|-------|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 |
| 組成 (wt%) | | | |
| 光吸収色素 A1 | 10 | 9 | 8 |
| 光吸収色素 A2 | 90 | 81 | 72 |
| ファースト ブラウン RR | - | 10 | 10 |
| クエンチャー Q1 | - | - | 10 |
| n (780nm) | 2.5 | 2.4 | 2.4 |
| k (780nm) | 0.10 | 0.10 | 0.15 |

色素A1 (λ_{\max} 800nm)色素A2 (λ_{\max} 675nm)ファースト ブラウン RR (λ_{\max} 451nm)クエンチャー Q1 (λ_{\max} 870nm)

なお、記録層の設層は、基板を500rpmで回転させながらスピンコート塗布により行なった。塗布溶液としては、ジクロロエタンの1.5wt%溶液を用いた。乾燥後の色素層の厚さは1300Åであった。

各サンプルの記録層の780nm屈折率(n)および消光係数(k)とを、表1に示す。

nおよびkは、上記色素を含有する溶液を測定用基板上に乾燥膜厚600Åに成膜して被検記録層とし、この被検記録層のnおよびkを測定することにより求めた。なお、この測定は、「光子」(石黒浩三著、共立全書)第168~178ページの記載に準じて行なった。

得られた各サンプルに対し、波長780nm、7mWのレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行ない、次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なった。

この結果、S/N比が高く、良好な再生を行なうことができた。

次に、記録後の1枚の光記録ディスクから、いくつかのサンプル片を用意し、各サンプルから保護膜と、反射層とを剥離した。

次いで、基板の表面をメタノールにて洗浄した。

この場合、洗浄条件は、溶液中にて軽く揺らす程度の弱い洗浄と、超音波をかけながら洗浄する強い洗浄との2種類とした。

そして、洗浄後の基板表面の走査型トンネル顕微鏡(STM)出力画像から基板のグループ内の厚みを求めた。

この結果、強い洗浄力を持つ超音波洗浄を行ったサンプルの場合、基板のピット部は、平坦ないしへこんでいた。

これに対し、弱い洗浄力にて洗浄を行ったサンプルの基板のピット部は盛り上がっていた。

これらの結果から、弱い洗浄力にて洗浄を行ったサンプルの盛り上がって見える部分は色素等の記録層材質が熱を受けて分解変質した

いの、つまり溶解度が低下した記録層材質の分解物を含む層であると考えられる。

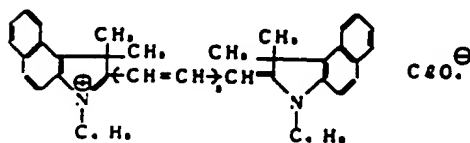
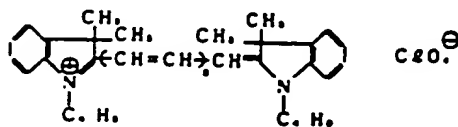
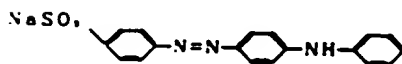
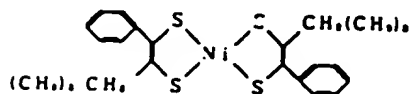
実験、これら洗浄後の残存物を液体クロマトグラフィ、吸収スペクトル、FTIR、MAS等により測定した結果、強い洗浄力の場合にはビット底に分解物が存在し、基板材質が含まれていないことが確認された。

次いで、各サンプルにつき8、基板をとおしてXeランプを照射して、初期と20時間照射後の780nmでの反射率R、Rを測定し、 $(1-R)/(1-R_0)$ を算出して、光退色性を評価した。

結果を表2に示す。

表 2

| 記録層 No. | 耐 光 性 $(1-R)/(1-R_0)$ |
|------------|--------------------------|
| 1 (比較) | 0.14 |
| 2 | 0.77 |
| 3 | 0.90 |

色素A3 (λ_{max} 720nm)色素A4 (λ_{max} 685nm)アシッド イエロー 36 (λ_{max} 414nm)クエンチャー Q2 (λ_{max} 794nm)

以上から、本発明の効果があることがあ

実施例 2

ポリカーボネート基板上に、下記表3に示される記録層No. 4～6を800Åに設置した。

表 3

| | 記 録 層 No. 4 | No. 5 | No. 6 |
|--------------|----------------|-------|-------|
| 組成 (wt%) | | | |
| 光吸収色素A3 | 70 | 65 | 63 |
| 光吸収色素A4 | 30 | 25 | 22 |
| アシッド イエロー 36 | - | 10 | 10 |
| クエンチャー Q2 | - | - | 5 |
| n (780nm) | 2.8 | 2.7 | 2.7 |
| k (780nm) | 0.07 | 0.06 | 0.06 |

Xeランプ照射20時間後の反射率の劣化を耐光性として表4に示す。

表 4

| 記録層 No. | 耐 光 性 R/R ₀ |
|------------|---------------------------|
| 4 (比較) | 0.12 |
| 5 | 0.75 |
| 6 | 0.93 |

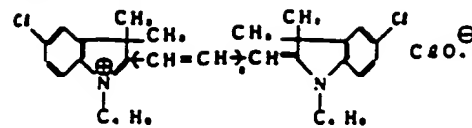
実施例 3

実施例2において、記録層を下記表5の記録層No. 7～9にかえたところ、表6に示される結果を得た。

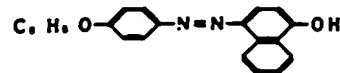
表 5

| 組成 (wt%) | 記 録 層 | | |
|-------------|-------|-------|-------|
| | No. 7 | No. 8 | No. 9 |
| 光吸収色素 A3 | 70 | 65 | 63 |
| 光吸収色素 A4 | 30 | 25 | 22 |
| Tr-1 (f-ty) | - | 10 | 10 |
| GBC base | | | |
| Tr-ty-Q3 | - | - | 5 |
| n (780nm) | 2.5 | 2.4 | 2.3 |
| k (780nm) | 0.07 | 0.06 | 0.07 |

色素A3 (λmax 630nm)



ファースト ガーネット GBC base (λmax 360nm)



クエンチャー Q3 (λmax 970nm)

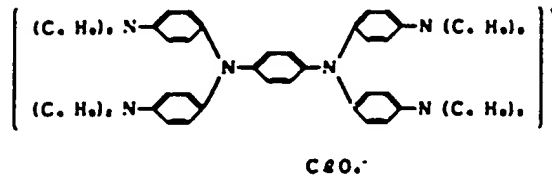


表 6

| 記録層 No. | 耐 光 性 R / R ₀ |
|------------|-----------------------------|
| 7 (比較) | 0.11 |
| 8 | 0.79 |
| 9 | 0.92 |

以上から、本発明の効果があきらかである。

なお、ニアースンドイッチ構造の媒体でも良好な S/N 比を得ることができた。

<効果>

本発明によれば、記録層の耐光性がきわめて高いものとなり、媒体の再生劣化が格段と低下し、光安定性がきわめて高いものとなる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明における密着型の光記録媒体を示す部分断面図である。

符号の説明

- 1…光記録媒体
- 2…基体
- 21…ランド部
- 23…グループ
- 3…記録層
- 4…反射層
- 5…保護膜
- 6…ビット部
- 61…分解物層
- 63…空隙

特許出願人 ティーディー・アイ株式会社

代 理 人 弁 理 士 石 井 陽 一

同 弁 理 士 増 田 達 彦

FIG. 1

